

А. Е. Обухов, Л. И. Беленький

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ НАПРАВЛЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В НЕКОТОРЫХ ФЕНИЛ-, 2-ФУРИЛ- И 2-ТИЕНИЛАЗОЛАХ*

На основе экспериментальных спектроскопических данных (ЯМР, ИК, УФ, флуоресцентная спектроскопия) полуэмпирическими квантово-химическими методами PPP и INDO/S уточнено электронное строение молекул некоторых азолов и проанализированы закономерности изменения направленности реакций электрофильного ароматического замещения по схеме присоединения-отщепления при переходе от свободных оснований к их протонированным формам. Показано, что электронно-возбужденные синглетные и триплетные состояния протонированных форм изученных моно- и бициклических систем в отличие от аналогичных состояний свободных молекул имеют разный характер локализации возбуждения. Представлены результаты компьютерного квантово-химического моделирования изменений реакционной способности указанных систем.

ВВЕДЕНИЕ

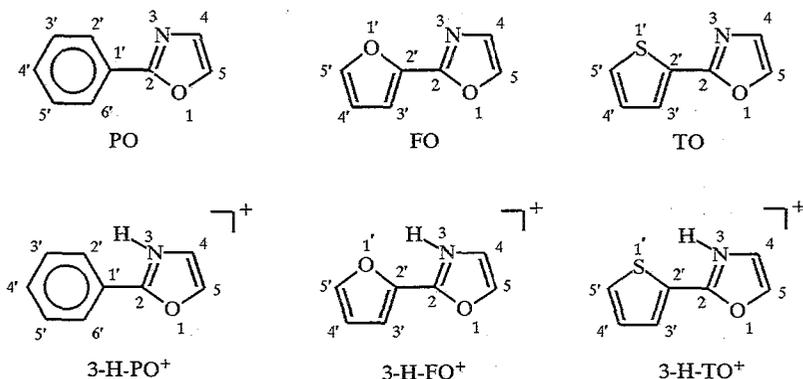
Исследование свойств возбужденных синглетных и триплетных состояний органических молекул имеет существенное значение для понимания как внутримолекулярных механизмов формирования их различных физических (фотофизических) характеристик, так и химической природы их превращения. Неконденсированные три- и пентациклические системы, включающие один или два фрагмента оксазола или 1,3,4-оксадиазола, используются в качестве люминофоров и активных сред оптических квантовых генераторов в парах или растворах [1—6]. Рассматриваемые в данной статье 2-фенилоксазол (РО), 2-(2-фурил)оксазол (ФО) и 2-(2-тиенил)оксазол (ТО) включают те же структурные образования (атомы, группы атомов, циклы), которые входят в три- и пентациклические многоатомные системы с высокой люминесцентной способностью, и могут служить синтетическими предшественниками последних [7]. Поэтому в предыдущих работах были проанализированы причины низкой люминесцентной активности моно- и бициклических систем [8], изменения их фотофизических характеристик [5] и направленности реакций электрофильного замещения [7, 9], обусловленные протонированием или образованием *ππ*-комплекса с кислотой Льюиса по «пиридиновому» атому азота гетероцикла.

Задачей данной работы является установление взаимосвязи между селективным изменением реакционной способности РО, ФО, ТО и их аналогов и электронным строением возбужденных электронных синглетных и триплетных состояний в зависимости от экспериментальных условий — специфической сольватации, протонирования и комплексообразования. Влияние двух последних факторов для основного состояния изучено экспериментально [7, 10—12] и теоретически [9, 12]. Синтетические методы позволяют изменять направленность реакций и вводить электрофилы либо в арильный (гетарильный) фрагмент, если азольный цикл дезактивирован благодаря протонированию или комплексообразованию с кислотой Льюиса,

* Посвящается профессору А. Катрицкому в связи с его 70-летием.

либо в азольный фрагмент, если молекула выступает в виде свободного основания [7]. Что касается реакций бициклических неконденсированных соединений рассматриваемого типа в возбужденных состояниях, то такие данные пока отсутствуют.

Из литературы известно, что фотохимические реакции электрофильного и нуклеофильного ароматического замещения протекают значительно быстрее, чем «темновые» процессы. Существенно изменяются и ориентирующие эффекты заместителей [13, 14]. При этом важно отметить, что в возбужденных состояниях ароматических молекул резко усиливаются и их кислотно-основные свойства [15]. Например, основность ароматических углеводородов увеличивается в триплетном состоянии на 10...15 порядков [16, 17].



С учетом структуры объектов нашего изучения сначала будут рассмотрены некоторые свойства моноциклических соединений — бензола, фурана, тиофена и оксазола, а далее — бициклических систем, включающих те же циклические фрагменты. Для сопоставления с оксазолом будет рассмотрен также 1,3,4-оксадиазол.

1. МЕТОДЫ РАСЧЕТА И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1.1. Экспериментальные методы

Получение 2-фенилоксазола (PO) описано в статье [10], а остальных соединений — в работе [18]. Спектры ЯМР ¹H измерены на радиоспектрометре Tesla BS-467 (60 МГц), спектры ЯМР ¹³C — на приборе Bruker WM-250 в CDCl₃ и приведены в работах [10—12, 18]. Спектры ИК поглощения зарегистрированы в таблетках KBr на спектрометре Spexord 75-IR. Спектры УФ поглощения измерены на спектрометре Spexord M-40. Точность вычисления максимумов колебательных полос в УФ спектрах определялась систематической ошибкой прибора и составила ≤ 10...100 см⁻¹, а оптической плотности (D_{abs}^v) — не более 3...5%. Концентрация растворов в пределах: ~10⁻³...10⁻⁷ М/л. Спектры представлены в виде зависимости молярного коэффициента поглощения ϵ_{abs}^v от частоты ν , см⁻¹.

Спектры возбуждения и флуоресценции молекул измерены на спектрофлуориметре SLM-4800S и представлены в принятом в литературе [19] виде. Концентрация растворов ~10⁻⁵ М/л.

Квантовый выход флуоресценции (γ) для всего ряда молекул измеряли относительно γ этанольного раствора антрацена: $\gamma = 0,22$ [2—6].

1.2. Квантово-химические методы

Для расчетов возбужденных электронных синглетных и триплетных состояний и характеристик электронных переходов $S_0 \rightarrow S_n^*$, $S_1^* \rightarrow S_0^*$, $S_1^* \rightarrow S_n^*$, $T_1 \rightarrow T_n$, $T_1 \rightarrow S_0$ использовали полуэмпирические методы INDO/S (*sp*-базис) и PPP (Паризера—Парра—Поппла) [20—22]. Двухэлектронные интегралы $\gamma_{\mu\nu}$ оценивали по формуле Матага и Нишимото [23, 24]. В расчетах применяли атомные спектральные параметры (потенциалы ионизации I_μ и сродство к электрону A_μ) свободных атомарных газов [24, 25]. Некоторые результаты расчетов представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Заряды q_0 и q^* и числа локализации электронного возбуждения L_i^a на атомах циклов в основном S_0 и возбужденных синглетных и триплетном T_1 состояниях для некоторых моноциклических азолов, рассчитанные методами PPP/S (π -приближение) и INDO/S (*sp*-базис)

Соединение	Состояние	Индекс	O(1)	C(2)	C(3) или N(3)	C(4) или N(4)	C(5)
Оксазол	S_0	q_0	0,334	0,036	-0,269	-0,003	-0,097
		S_1^*	q_i^*	-0,254	0,223	-0,468	0,314
		L_i	34,8	8,2	12	16,7	27,3
	T_1	q_i^*	0,193	0,018	-0,231	0,081	-0,061
		L_i	7,7	27,9	7,8	19,9	36,7
1,3,4-Окса- дiazол	S_0	q_0	0,332	0,044	-0,210	-0,210	0,044
		S_1^*	q_i^*	0,179	0,020	-0,109	-0,109
		L_i	8,7	33,4	12,2	12,2	33,4
	T_1	q_i^*	0,192	0,009	-0,105	-0,105	0,009
		L_i	7,2	30,6	15,8	15,8	30,6
2-Метил- оксазол ^б	S_0	q_0	0,287	0,131	-0,373	-0,001	-0,153

^а В молекуле бензола электронное возбуждение в синглетных S_1^* , S_2^* , S_3^* , S_4^* и триплетном T_1 состояниях распределяется равномерно по атомам цикла ($L_i = 16,7\%$).

^б На атоме С метильной группы $q_0 = 0,110$.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

2.1. Строение фенил-, 2-фурил-, 2-тиенилзамещенных оксазолов и 1,3,4-оксадиазолов

Рассматриваемые арил- и гетарилзамещенные оксазолы и 1,3,4-оксадиазолы обычно являются жидкостями, что ограничивает возможности определения их строения методом РСА. Имеются рентгеноструктурные, электронографические и квантово-химические данные для составляющих их

Заряды q_0 и q^* , числа локализации электронного возбуждения L_i и изменения электронной плотности $\Delta\rho$ на атомах циклов в основном S_0 и возбужденных синглетных и триплетном T_1 состояниях для некоторых арил- и гетарилоксазолов, рассчитанные методами PPP/S (π -приближение) и INDO/S (sp -базис)

Соединение	Состояние	Индекс	O(1)	C(2)	C(3) или N(3)	C(4) или N(4)	C(5)	O(1') или S(1')	C(1') (PO) C(2') (FO, TO)	C(2') C(6') или C(3')	C(3') C(5') или C(4')	C(4') (PO) C(5') (FO, TO)
2-Фенил- оксазол (PO)	S_0	$\Delta\rho$	-0,265	-0,268	-0,296	0,041	0,111		0,031	0,002 0,002	-0,014 -0,014	-0,023
		q_i^0	0,328	0,031	-0,270	0,002	-0,094		-0,012	0,017 -0,013	0,005 0,000	0,005
	S_1^*	q_i^*	0,317	0,033	-0,274	0,024	-0,054		-0,019	0,108 -0,123	-0,043 0,032	0,000
		L_i	1,1	2,5	3,3	1,2	4,0		12,7	16,0 16,7	14,6 14,0	13,8
	S_2^*	q_i^*	0,274	0,030	-0,325	0,126	0,099		-0,083	-0,114 0,052	0,032 -0,043	-0,048
		L_i	3,8	14,2	9,5	6,5	16,9		12,9	9,8 9,1	2,2 2,7	12,3
	T_1	q_i^*	0,287	0,017	-0,259	0,036	-0,062		-0,017	0,009 -0,015	0,003 0,001	0,000
		L_i	2,8	7,5	5,4	3,3	10,3		13,3	12,4 12,5	9,3 9,2	14,0

Катион 3-Н-РО ⁺	S_0	q_i^0	0,360	0,302	-0,778	0,169	-0,125		-0,036	0,063 0,008	0,008 -0,001	0,029
	S_1^*	q_i^*	0,286	-0,015	-0,826	0,373	0,186		-0,005	0,057 -0,076	-0,004 0,020	0,004
		L_i	7,0	22,7	4,2	15,5	18		7,4	7,6 7,4	0,8 1,2	8,3
	T_1	q_i^*	0,343	0,167	-0,799	0,252	-0,024		0,011	0,032 -0,011	0,009 0,006	0,013
		L_i	4,2	8,7	1,8	6,1	6,7		13,4	12,7 13,0	9,4 9,1	14,9
	<i>транс-2-</i> (Фурил-2)- оксазол (FO)	S_0	$\Delta\rho$	-0,191	0,240	-0,300	0,097	0,058	-0,203	-0,028	-0,041	0,106
q_i^0			0,332	0,030	-0,286	-0,001	0,097	0,327	-0,084	-0,082	-0,073	-0,068
S_1^*		q_i^*	0,261	-0,072	-0,361	0,105	0,034	0,254	-0,059	-0,124	-0,033	-0,006
		L_i	4,9	15,5	11,0	4,6	15,5	3,6	14,2	13,6	1,9	15,1
T_1		q_i^*	0,272	-0,010	-0,270	0,044	-0,063	0,241	-0,056	-0,064	-0,048	-0,049
		L_i	4,0	10,2	7,4	4,6	13,9	4,8	17,4	13,9	5,5	18,3
<i>транс-2-</i> (Тиенил-2)- оксазол (ТО)	S_0	$\Delta\rho$	-0,208	0,278	-0,322	0,062	0,074	-0,049	-0,002	-0,027	0,035	-0,051
		q_i^0	0,328	0,029	-0,308	0,004	-0,092	0,061	-0,009	-0,027	-0,021	0,000
	S_1^*	q_i^*	0,286	0,028	-0,308	0,088	0,046	-0,048	-0,008	-0,090	0,001	-0,019
		L_i	3,1	9,1	9,0	4,1	13	1,2	18,0	17,6	5,2	19,6
	T_1	q_i^*	0,313	0,022	-0,268	0,016	-0,076	0,036	-0,014	-0,026	-0,004	0,001
		L_i	1,7	2,3	4,6	1,0	4,8	1,3	25,7	18,8	12,2	27,5

* $\Delta\rho$ — изменение электронной плотности на атомах С и Н вдоль оси Z, перпендикулярной плоскости бициклической системы (метод INDO/S),
 q_i^0 и q_i^* — заряды на атомах С (метод PPP/S), L_i — числа локализации электронного возбуждения (метод PPP/S).

циклов (бензола, фурана, тиофена, оксазола, тиазола, 1,3,4-оксадиазола [26—28]), а также для 2,2'-бифиофена и 2,5-дифенил-1,3,4-оксадиазола [29]. Поэтому актуальна оценка физико-химических характеристик молекул арил- и гетарилоксазолов для оптимизированной методом ССП МО ЛКАО с учетом КВ пространственной геометрии (при использовании стандартной спектроскопической параметризации) и их сопоставление с экспериментальными данными для потенциалов ионизации, сродства к электрону, а также длин связей различного типа и соответствующих им валентных углов [30, 31].

Данные о структуре некоторых трициклических неконденсированных азолов, полученные как экспериментально, так и методами квантовой химии (для оптимизированной геометрии основного состояния), показывают, что в этих гетероциклах наблюдается последовательное чередование (альтернирование) одинарных и двойных связей, причем межциклическая углерод-углеродная связь всегда одинарная, т. е. ее порядок $\rho_{\mu\nu} < 0,3$ [3—6, 8, 32]. Поэтому независимо от полуэмпирического метода, использованного для получения геометрии молекулы, структурные особенности воспроизводятся с достаточной достоверностью. Наблюдающиеся различия в длинах связей, вычисленных методами PPP, INDO/S, MNDO, AM1 и т. п., невелики [31].

2.2. Спектры инфракрасного поглощения

Для многоатомных гетероциклических молекул спектры ИК поглощения в области частот $1700...400 \text{ см}^{-1}$ имеют сложную структуру перекрывающихся полос разной интенсивности. Все полосы в ИК спектрах отвечают как фундаментальным, так и составным колебаниям связей [32]. Полоса поглощения при $\nu = 1592 \text{ см}^{-1}$ приписывается составному колебанию $(992 + 606) \text{ см}^{-1}$, активному в спектрах КР и ИК [33, 34]. Линия при $\nu = 992 \text{ см}^{-1}$ соответствует полностью симметричному колебанию валентных углеродных связей бензольного цикла A_{1g} , а при $\nu = 606 \text{ см}^{-1}$ — неполностью симметричному B_{2u} . Интенсивные полосы в областях частот $1600...1630$ и $1540...1534 \text{ см}^{-1}$ следует отнести к симметричным и асимметричным колебаниям валентных связей оксазольного цикла (двойных и одинарных: C=N, C—N, C=C). Валентным деформационным колебаниям связей азокциклов приписаны полосы в области $988...1008 \text{ см}^{-1}$. Низкочастотные интенсивные полосы ИК поглощения при 625, 680, 750, 852 см^{-1} свидетельствуют о высокой активности внеплоскостных и плоскостных деформационных колебаний связей в циклах рассматриваемых молекул [33].

2.3. Спектры ЯМР и электронное строение молекул в основном состоянии

Резонансные сигналы ядер ^1H в положениях 4 и 5 оксазольных либо оксадиазольных циклов расположены в области слабого поля по отношению к сигналам протонов бензольного, фуранового либо тиофенового циклов (при $\delta = 7,4...8,4$ м. д. для трициклических систем, включающих оксазольное кольцо [7], и до 9,3 м. д. в случае 1,4-фениленбис-1,3,4-оксадиазола [35]). Об этом свидетельствуют химические сдвиги ядер атомов C (например, для $\text{C}_{(4)}$ $\delta = 128,5...144,1$ м. д. [12]) что говорит о высокой ароматичности (σ -связанности атомов).

Структурные подсистемы изученных молекул в основном состоянии проявляют свойство электронно-колебательной квазиавтономности [2].

Установить, какие из конформеров полициклических молекул наиболее предпочтительны при комнатной температуре, не удастся, так как в соответствии с оценками [36—38] энергетические барьеры изомеризации не превышают 2,0...2,5 ккал/моль.

По данным ЯМР, для 2-метилоксазола и 2-метилтиазола химические сдвиги ядер ^{13}C для положения 2 отличаются от химических сдвигов ядер ^{13}C бензола на 33...36 м. д., а для положений 4 и 5 — лишь на 1,55 и 13,95 и 9,95 и 10,15 м. д. соответственно [11, 12]. Для бициклических молекул 2-фенилоксазола и 2-тиенилоксазола слабopольный сдвиг ядер ^{13}C для тех же свободных положений в азоциклах на 1,25 м. д. больше, чем для ядер ^{13}C бензола. Отметим, что для бензольного остатка молекул РО и ТО разница в химических сдвигах их ядер ^{13}C и бензола составляет не более 2...6 м. д. Таким образом, для азоциклов слабopольный химический сдвиг отражает сильное снижение электронной плотности на ядрах; для бензольного фрагмента оно значительно меньше.

Анализ электронных заселенностей $\rho_{\pi z}^{0i}$ (метод INDO/S) атомов в основном состоянии молекул показывает, что замена бензольного цикла на фурановый или тиофеновый (переход от РО к ФО или ТО) приводит к увеличению электронной плотности на атоме N, ее снижению на атоме O(2) и некоторому изменению на атомах C(4) и C(5) (табл. 2). Соответственно возрастает или снижается плотность $\rho_{\pi z}^{0i}$ на атомах 4-Н и 5-Н. Во всех случаях на атомах C(4) и C(5) избыточная плотность положительна, а на атомах C(3') и C(4') (в свободных положениях химически связанного фуранового или тиофенового цикла) она отрицательна и положительна соответственно. Это четко проявляется в значениях химических сдвигов протонов 4-Н и 5-Н, а также в том, что их сигналы находятся в более слабом поле, чем сигналы протонов 4'-Н и 5'-Н. Качественное совпадение химических сдвигов ядер ^{13}C при соответствующих перестановках циклов одной природы в разных объектах либо при комплексообразовании и протонировании по неподеленной паре атома N одного и того же соединения позволяет предположить, что в каждом из них доминирует индукционный эффект (внутримолекулярный механизм), передающийся по σ/π -электронной системе молекулы и отражающий некоторое варьирование параметров ее атомов и связей.

2.4. Спектры ультрафиолетового поглощения

В ряду арил- и гетарилоксазолов отмечена сильная зависимость частоты и формы четко выраженной длинноволновой полосы поглощения (ДПП) от структурных факторов молекул. При переходе от арил- и гетарилоксазолов — соединений с насыщенными связями — к соответствующим оксазолам с сопряженными связями наблюдается батохромный сдвиг ДПП $\Delta\lambda_{abs}^{max}$ 10...30 нм, а при замене бензольного цикла на фурановый или тиофеновый отмечается батохромный сдвиг $\Delta\lambda_{abs}^{max} \sim 6...12$ нм. Для тиофенсодержащих молекул $\Delta\lambda_{abs}^{max}$ в три раза больше. Для бициклических структур РО, ТО, ФО, РР (бифенил) величина экстинкции ϵ_{abs}^{ν} в максимуме ДПП составляет $(35...40) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Для бициклических молекул с насыщенными связями ϵ_{abs}^{ν} уменьшается постепенно, а для моноциклических — более резко: до $\epsilon_{abs}^{\nu} \sim (2...7) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [2, 32, 37] (рис. 1). Полосы π/π -типа в УФ спектрах соединений в растворах не обнаружены, что подтверждается литературными данными [19, 38].

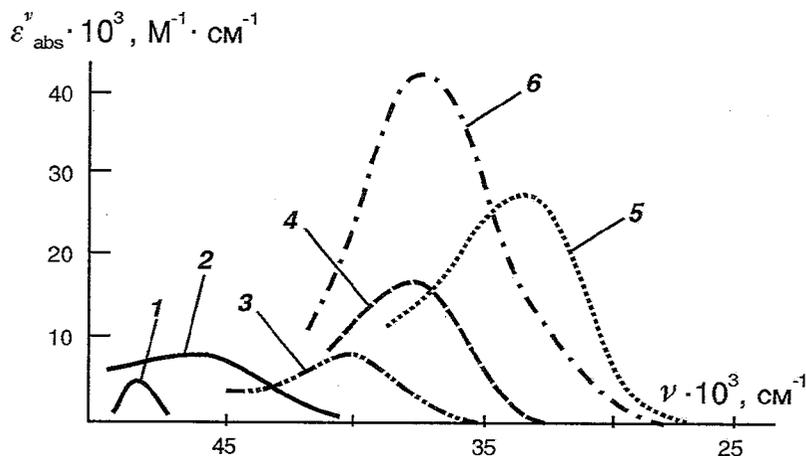


Рис. 1. Эволюция спектров УФ поглощения растворов азолов: 1 — 2-метилоксазол; 2 — 4,5,4',5'-тетрагидро-2,2'-бисоксазол; 3 — 4,5-дигидро-2-(фурил-2)оксазол; 4 — 4,5-дигидро-2-(тиенил-2)оксазол; 5 — 2-фенилоксазол; 6 — 2-(фурил-2)оксазол

2.5. Флуоресцентные характеристики азолов

Исследованные моно- и бициклические молекулы флуоресцируют в области длин волн $\lambda_{osc}^{max} \sim 260...310$ нм с квантовыми выходами $\gamma \sim 0,0001...0,1$ в химически инертных (циклогексан, метилциклогексан, хлороформ, *n*-пентан, *n*-гексан и т. п.), а также гидроксилсодержащих и вязких растворителях (этанол, диметилформамид, диметилсульфоксид, диэтиленгликоль и т. п.). Наименьшим значением γ обладает бензол ($\gamma = 0,0001$), а наибольшим ($\gamma = 0,1$) — 2-(фурил-2)-оксазол в растворе диэтиленгликоля.

В качестве примера на рис. 2 представлены спектры УФ поглощения и флуоресценции раствора РО в этаноле и эквимольной смеси этанол + H₂SO₄, а также рассчитанные методами INDO/S и PPP для свободной молекулы РО. Видно, что при изменении pH раствора происходит bathochromное смещение ДПП и пика флуоресценции ($\Delta\lambda_{abs}^{max} = 8$ и $\Delta\lambda_{fl}^{max} = 16$ нм), а также увеличение длины волны 0—0 перехода ($\Delta\lambda_{00} = 16$ нм) [37]. Форма широких полос в оптических спектрах молекул сохраняется. Изменение спектрально-флуоресцентных характеристик молекулы обусловлено сменой характера внутримолекулярных (электронно-колебательного и спин-орбитального) взаимодействий структурных подсистем, что отражается в энергии квантовой системы [20, 21].

На рис. 3 приведены схемы синглетных и триплетных переходов в молекулах РО, FO и TO. В связи с тем, что для данных молекул возбужденные синглетные или триплетные состояния nl^* -типов низко возбуждены (как и для большинства бициклических систем [8]), в основном энергия электронного возбуждения эффективно расходуется на переходы в триплетные состояния с константой скорости интерконверсии $k_{ST} \geq 10^8...10^{10}$ с⁻¹. Оптические переходы $T_1 \rightarrow S_0$ для большинства азолов запрещены в приближении Франка—Кондона [2—6, 39], поэтому часть запасенной в молекуле энергии эффективно превращается в тепло. Отсюда

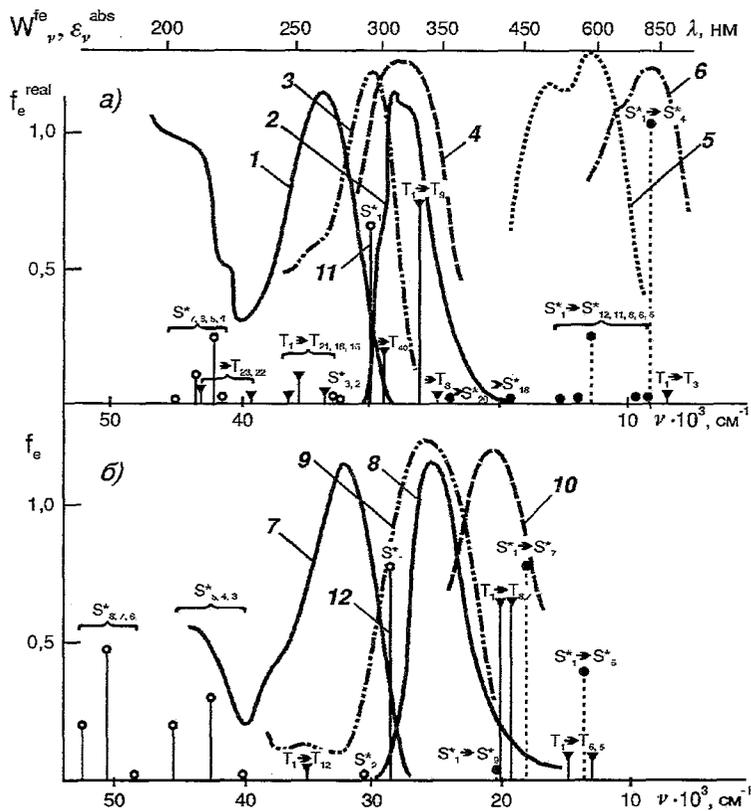


Рис. 2. Спектры УФ поглощения ϵ_{abs}^{ν} (1, 7) флуоресценции $\nu\nu^{f,l}$ (2, 8) наведенного триплет-триплетного $T_1 \rightarrow T_n$ (3, 4, 9) и синглет-синглетного $S_1^* \rightarrow S_n^*$ (5, 6, 10) перепоглощения, для 2-фенилоксазола: а — в этаноле (1, 2, 3, 5), в парах (4, 6); б — в эквимольярной смеси этанол — H_2SO_4 (рН ~2) (7, 8, 9, 10); (11, 12) — по данным методов INDO/S и PPP/S соответственно. Вертикальными сплошными линиями обозначены величины сил осцилляторов f_e , электронных переходов $S_0 \rightarrow S_n^*$, $S_1^* \rightarrow S_0$, $S_1^* \rightarrow S_n^*$, $T_1 \rightarrow T_n$ и $T_1 \rightarrow S_0$

очевидна важность рассмотрения соотношения характеристик локализации возбуждения и реакционной способности именно в долгоживущем триплетном состоянии. Методика индексов локализации разработана пока только в рамках приближения PPP/S, однако, поскольку в методах PPP/S и INDO/S используется одинаковая параметризация [20, 23], такие оценки вполне оправданы, а полученные двумя методами данные дополняют друг друга.

Для всех исследованных азолов характерно общее свойство: скорость интерконверсии всегда превышает скорость излучательного распада флуоресцентного S_1^* -состояния ($n\pi^*$ - и $\pi\pi^*$ -типов) — $k_{ST} \sim 10^8 \dots 10^9 \text{ c}^{-1} \geq k_{fl} \sim 10^6 \dots 10^8 \text{ c}^{-1}$. Расчеты методом INDO/S показали, что для молекул оксазола, 1,3,4-оксадиазола, РО, ФО и ТО нижним триплетным (T_1) всегда является состояние $\sigma\pi^*$ - или $\pi\pi^*$ -типа (в общем случае $\pi\pi^*$ -типа). Конверсия (внутренняя и интеркомбинационная) представляет собой частный случай безызлучательных процессов, к которым следует отнести и фотоионизацию, преионизацию, а также фотохимические превращения молекул [39]. Поэтому необходимо рассмотреть характер локализации электронного возбуждения в молекулах именно в фосфоресцентном состоянии.

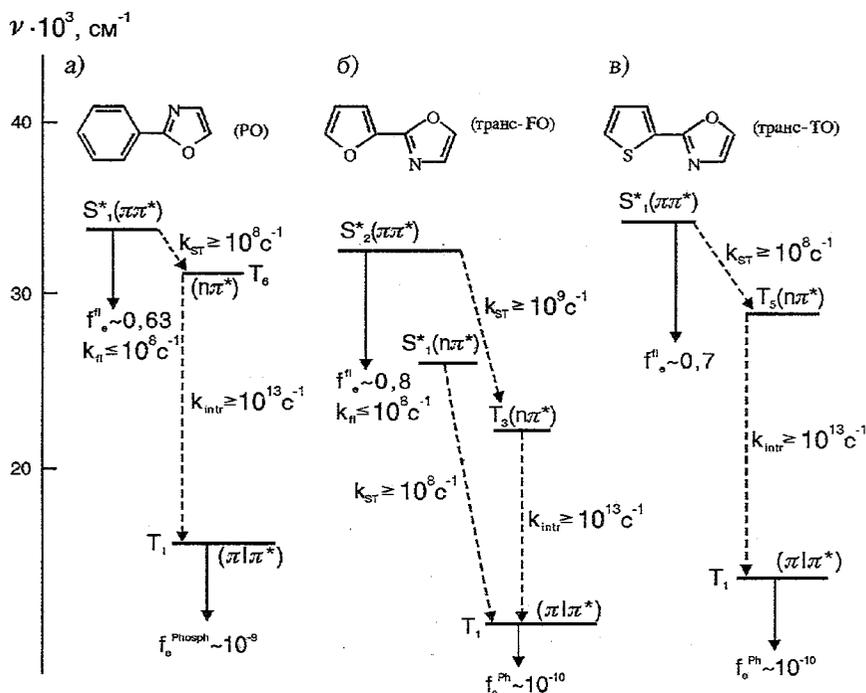


Рис. 3. Энергетические уровни возбужденных синглетных S_1^* и триплетных T_j состояний $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ -типа, рассчитанные методом INDO/S для свободных молекул: а — 2-фенилоксазол (PO); б — 2-(фурил-2)оксазол (FO); в — 2-(тиенил-2)оксазол (ТО). Сплошными вертикальными стрелками обозначены излучательные переходы f_e с константами скорости k_f и k_{ph} , прерывистыми — безызлучательные переходы между состояниями разной орбитальной природы и мультиплетности с константами скорости k_{ST} (интеркомбинационной конверсии) и k_{int} (внутренней конверсии)

3. ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ АЗОЦИКЛИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ЧИСЕЛ ЛОКАЛИЗАЦИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ

В строгой матричной механике Гейзенберга нет понятия разделения энергии на локальные вклады атомов либо подсистем молекулы. Однако приближенно вопрос о характере локализации электронного возбуждения на атомах и фрагментах может быть рассмотрен на основании результатов анализа чисел локализации L_i [40].

Числа локализации возбуждения на атомах ($0 \leq L_\mu \leq 1$) и фрагментах ($\sum_\mu L_\mu, \%$) молекулы оцениваются по формуле [40]:

$$L_\mu = \sum_{\nu=1}^m \left[D_{\mu i}^{0\nu} \right]^2. \quad (1)$$

При этом элементы бесспиновой переходной матрицы плотности $[D_{\mu\nu}^0]$ формируются в атомном (АО) базисе молекулярной системы (n — количество занятых МО, m — число базисных АО):

$$D_{iiv}^{0i} = 1/\sqrt{2} \sum_{i=1}^n \sum_{p=n+1}^m d_{pi} (C_{ip} \cdot C_{vi} + C_{ii} \cdot C_{vp}),$$

где d_{pi} — конфигурационные коэффициенты матрицы конфигурационного взаимодействия KB ; C_{ii} — коэффициенты при АО в МО (получены нами методами PPP, INDO/S либо CNDO/S).

Рассмотрение матриц KB , рассчитанных методом PPP или INDO/S, показывает, что для бициклических молекул PO, FO, TO и соответствующих протонированных по атому N(3) форм 3-H-PO⁺, 3-H-FO⁺, 3-H-TO⁺ переход $S_1^* \rightarrow S_0$ (как и $T_1^* \rightarrow S_0$), является практически одноконфигурационным и преимущественно осуществляется с высшей занятой на низшую свободную МО с коэффициентом $|\psi|^2 = 0,8 \dots 0,9$. Поэтому важно определить электронные характеристики молекул в их взаимодействующих состояниях, отвечающие наименьшей энергии квантовой системы [20].

В предположении полной локализации n -орбитали на гетероатоме (либо в представлении ее в виде линейной комбинации n_j -орбиталей отдельных атомов) ее энергия ϵ_n определяется диагональным матричным элементом $\langle n | F | n \rangle$. Под $|n\rangle$ понимают n -орбиталь, на которой находятся n -электроны. Если для гетероциклических соединений число π -электронов гетероатома, имеющего n -электроны, равно единице (в нашем случае это соответствует sp^2 -гибридизованному «пиридиновому» атому N), то значение ϵ_n может быть найдено из уравнения [39]:

$$\epsilon_n = -I_n - \sum_{\nu} (P_{\nu\nu} - N_{\nu}) \cdot \gamma_{\nu n} - \frac{1}{2} \cdot p_n^{\pi} \cdot \chi, \quad (2)$$

где I_n — потенциал ионизации n -орбитали неподеленной пары электронов гетероатома в валентном состоянии; $\gamma_{\nu n}$ — интегралы кулоновского взаимодействия n - и π -электронов ν -атома; p_n^{π} — плотность π -электронов на гетероатоме, обладающем n -электронами; χ — одноцентровый интеграл обменного взаимодействия n - и π -электронов. По порядку величины допустимо принять: $\gamma_{\nu\nu} \sim 10$ эВ, $\gamma_{\nu a} \leq 5 \dots 7$ эВ, $\beta_{\nu\nu} \leq 2$ эВ, $\chi \sim 1$ эВ. Параметры, входящие в формулу (2), могут быть определены полуэмпирически.

В качестве примера рассмотрим данные табл. 1. Видно, что низшие возбужденные состояния $\pi\pi^*$ -типа отличаются распределениями зарядов

q_i^* , $\sum_i q_i^*$ и числами L_i (либо $\sum_i L_i$) от основного состояния. Для

бициклических молекул в нижних возбужденных синглетных и триплетных состояниях наблюдается усиление электронно-колебательных взаимодействий структурных подсистем и обобществление квазиавтономных в основном состоянии электронно-колебательных группировок. Электронную структуру изучаемых бициклических молекул характеризуют два основных свойства — локализация и делокализация, что находит отражение в величинах L_i [3—6, 20, 37].

В моноциклических соединениях возбуждение локализовано на отдельных связях и атомах, причем с увеличением числа подсистем в структуре заряды q_i и индексы L_i (либо $(\sum_i L_i)$) зависят от числа и последовательности химических связей между ними. Например, в свободных молекулах PO, FO, TO, PT, PP в состояниях S_1^* и T_1 возбуждение локализовано равномерно ($\sum_i L_i \sim 50\%$) на циклах независимо от их

электронной природы, а в монозамещенных их производных на хромофорных группах локализовано 12...16, 53% и 35, 60 и 23% возбуждения соответственно [20].

В основном состоянии молекул наибольший отрицательный заряд сосредоточен на атоме N гетероцикла (оксазольного, оксадиазольного и т. п.): $q_i = -(0,269...0,300)$. В оксазоле положения 4 и 5 имеют заряды $q = -0,003$ и $-0,097$ и, следовательно, положение 5 должно быть наиболее активно, что согласуется с данными для электрофильного замещения по механизму присоединения—отщепления (см. [9]). Однако числа локализации свидетельствуют о том, что в возбужденном состоянии наиболее реакционноспособно положение 2, так как для него $L_i = 35\%$, а для положений 4 и 5 $L_i = 18$ и 27% соответственно (см. табл. 1). С этим согласуются и данные для 1,3,4-оксадизола: $L_i = 34\%$, $q = 0,044$. Наименьшее участие в электронном возбуждении упомянутых азоциклов принимают гетероатомы: для N и O $L_i \sim 12$ и 8% соответственно. Введение гетероатома в цикл не только создает в нем различные атомные реакционные центры, но и может привести к большей реакционной способности, чем в случае бензола [4].

В бициклических системах PO, FO и TO в состоянии S_0 на атоме N также локализована наибольшая электронная плотность: $q = -0,270$; $-0,286$ и $-0,308$ соответственно. В азольном фрагменте q увеличивается при замене бензольного цикла на фурановый и тиофеновый (растет основность). В возбужденном триплетном T_1 состоянии в свободных молекулах PO, FO и TO наиболее активными в реакциях должны быть положения 2 и 5 оксазольного цикла ($L_i = 14,2$; $8,7$ и $10,2\%$ и $L_i = 16,9$; $6,7$ и $13,9\%$ соответственно), в бензольном — *para*-положения ($L_i = 12,9$ и $12,3\%$), в фурановом — положения 2' и 5' ($L_i = 17,4$ и $18,3\%$), в тиофеновом — положения 2', 3' и 5' ($L_i = 25,7$; $18,8$ и $27,5\%$ соответственно).

Таким образом, можно ожидать, что тиофеновый цикл в бициклической системе приобретает, по сравнению с бензольным и фурановым, наибольшую реакционную способность, которая существенно превышает реакционную способность атомов азоцикла. В синглетном состоянии S_1^* молекулы FO значения L_i в положениях 2 и 5 сравниваются в фурановом и азоцикле; в молекуле TO в азоцикле они заметно выше, чем в состоянии T_1 .

Данные расчета по методу PPP, свидетельствующие о снижении вклада групп связей азоциклов в формирование колебательных прогрессий полос УФ поглощения и флуоресценции при введении фуранового или тиофенового кольца вместо бензольного, подтверждаются экспериментально. Показано [2, 37], что при протонировании батохромное смещение полос λ_{abs}^{max} , λ_{osc}^{max} , λ_{00} для молекул PO, FO и TO закономерно уменьшается.

Результаты расчетов свободной молекулы PO и ее протонированной формы 3-H-PO⁺ показывают, что изменение электронного состояния атома N оксазольного цикла (т. е. только одной из подсистем) приводит к изменению распределения зарядов q , чисел локализации L_i и порядков связей $p_{\mu\nu}$ как в азоцикле, так и в молекуле в целом [37]. На атоме N молекулы PO локализована наибольшая электронная плотность и поэтому наблюдается легкое по нему протонирование (характерно для всех азолов). В основном состоянии PO и 3-H-PO⁺ σ -заряд на атоме N составляет соответственно $-0,270$ и $-0,778$. Кроме того, при протонировании суммарный заряд на азоцикле увеличивается от $\sum_i q_i^0 = -0,003$ до $\sum_i q_i^0 = -0,072$ (табл. 2).

Изменение свойств молекулы PO при протонировании связано с селективным изменением строения одной из ее подсистем (аналогичное доказано для 1,4-фенилен-2,2-бисоксазола [3]). При этом наблюдается уменьшение длины $l_{\mu\nu}$ межциклической связи C—C от $1,464$ до $1,454$ Å и соответственно увеличение порядка $p_{\mu\nu}$ от $0,295$ до $0,336$, а также укорочение связей C=C в оксазольном цикле от $1,377$ до $1,365$ Å (возрастание порядка $p_{\mu\nu}$ от $0,777$ до $0,844$) и удлинение двух связей C—N от $1,346$ и

1,323 Å до 1,382 и 1,368 Å (изменение порядка $\rho_{\mu\nu}$ соответственно от 0,570 и 0,705 до 0,369 и 0,452). Таким образом, если в азицикле молекулы PO связи C—N имели двойной и одинарный порядок, то в протонированной форме 3-H-PO⁺ им отвечает преимущественно одинарный и частично одинарный порядок. В катионе 3-H-PO⁺ бензольный и протонированный азициклы сильнее взаимосвязаны, чем в молекуле PO.

Характер локализации зарядов на атомах и фрагментах в PO и 3-H-PO⁺ различен как в основном, так и в возбужденных состояниях. Увеличение основности азициклических систем в электронно-возбужденном состоянии (наблюдаемое в [16]) обусловлено закономерным сильным возрастанием электронной плотности на атоме N при протонировании: $q^S = -0,799$ и $q^T = -0,826$ в катионе 3-H-PO⁺ и $q^S = -0,325$ и $q^T = -0,259$ в молекуле PO (в синглетном S_1^* и триплетном T_1 состояниях соответственно).

В молекуле PO в флуоресцентном состоянии S_2^* (как и в триплетном T_1) электронное возбуждение поровну локализовано на циклах ($\sum_i L_i = 50\%$), а в катионе 3-H-PO⁺ в флуоресцентном S_1^* состоянии — по 32 и 68% на бензольном и азициклах.

В молекуле PO оксазольное кольцо — донор электронов, а бензольное — акцептор (избыточный отрицательный заряд $q^* = -0,203$), а в катионе 3-H-PO⁺ оксазольный и бензольный циклы практически электронейтральны ($\sum_i q_i^* = -0,004$). В T_1 -состоянии возбуждение локализовано на бензольном кольце: $\sum_i L_i = 70\%$, для PO и $\sum_i L_i = 60\%$ для 3-H-PO⁺. При этом на

бензольном цикле локализован отрицательный заряд: $\sum_i q_i^* = -0,018$ для PO и $\sum_i q_i^* = -0,061$ для 3-H-PO⁺. Следовательно, величины $\sum_i L_i$ для триплетного T_1 -состояния отражают природу электронно-колебательной дезактивации атомов в азицикле при протонировании молекулы PO.

Числа L_i для молекулы PO в состоянии S_2^* указывают на наибольшую активность атомов C: для C(2), C(5), C(1'), C(4')

$$\sum_i L_i = 14,2 + 16,9 + 12,9 + 12,3 = 56,3\%;$$

аналогично для катиона 3-H-PO⁺

$$\sum_i L_i = 22,7 + 18 + 7,4 + 8,8 = 56,9\%,$$

т. е. примерно равные значения. В триплетном T_1 -состоянии молекулы PO распределение электронного возбуждения по атомам примерно соответствует флуоресцентному состоянию S_2^* . В пара-положении бензольного цикла катиона 3-H-PO⁺ (атом C(4')) локализовано 14,9% возбуждения, а в случае молекулы PO 13,8% (табл. 2).

Таким образом, в условиях комплексообразования и селективного протонирования азицикла гетероароматических молекул в результате возникновения эффективной межмолекулярной водородной связи в растворах в сочетании с изменением геометрии основного состояния наблюдается варьирование характеристик электронно-колебательного возбуждения $\pi\pi^*$ -типа для групп связей в бензольном (фурановом, тиофеновом) и азольном фрагментах и, следовательно, можно ожидать закономерного изменения химической активности атомов (реакционных центров), в частности в реакциях электрофильного замещения по механизму присоединения-отщепления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. — М.: Химия, 1984. — 344 с.
2. Обухов А. Е. // Изв. РАН. Сер. физ. — 1992. — Т. 56. — С. 210.
3. Обухов А. Е. // Квантовая электроника. — 1993. — Т. 19. — С. 1164.
4. Обухов А. Е. // Оптика и спектроскоп. — 1993. — Т. 74. — С. 257.
5. Обухов А. Е. // Квантовая электроника. — 1993. — Т. 20. — С. 257.
6. Obukhov A. E. // Laser Phys. — 1996. — Vol. 6. — P. 896.
7. Бельский Л. И., Ческис М. А., Зволинский В. П., Обухов А. Е. // ХГС. — 1986. — № 6. — С. 826.
8. Обухов А. Е. // Ж. физ. химии. — 1995. — Т. 69. — С. 1015.
9. Бельский Л. И., Чувылькин Н. Д. // ХГС. — 1996. — № 11/12. — С. 1535.
10. Бельский Л. И., Ческис М. А. // ХГС. — 1984. — № 7. — С. 881.
11. Belen'kii L. I., Gromova G. P., Cheskis M. A., Gol'dfarb Ya. L. // Chem. Scripta. — 1985. — Vol. 25. — P. 295.
12. Belen'kii L. I., Bogdanov V. S., Abronin I. A., Gromova G. P., Cheskis M. A., Zakharyan R. Z. // Chem. Scripta. — 1985. — Vol. 25. — P. 266.
13. Cornelisse J., Havinga E. // Chem. Rev. — 1975. — Vol. 75. — P. 353.
14. Абронин И. А., Бельский Л. И., Жидомиров Г. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1977. — № 3. — С. 588.
15. Мартынов И. Ю., Деяшкевич А. Б., Ужинов Б. М., Кузьмин М. Г. // Усп. химии. — 1977. — Т. 46. — С. 3.
16. Кузьмин М. Г., Ужинов Б. М., Березин И. В. // Ж. физ. химии. — 1967. — Т. 41. — С. 446.
17. Ужинов Б. М., Дружинин С. И. // Усп. химии. — 1998. — Т. 67. — С. 140.
18. Бельский Л. И., Ческис М. А., Ряшенцева М. А. // ХГС. — 1986. — № 6. — С. 822.
19. Berlman J. Y. D. The Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. — N. Y.: Acad. Press, 1971. — 693 p.
20. Obukhov A. E. // Laser Physics. — 1997. — Vol. 7. — P. 1102.
21. Электронно-возбужденные состояния многоатомных молекул и процессы их дезактивации / Шигорин Д. Н., Валькова Г. А., Гасилович Г. А., Годик В. А., Коноплев Г. Г., Пак М. А., Родионов А. Н., Строкач Н. С. — М.: Наука, 1993. — 496 с.
22. Pople J. A., Beveridge D. L. Approximate Molecular Orbital Theory. — N. Y.: McGraw-Hill, 1974.
23. Nishimoto K., Mataga N. // Z. phys. Chem. — 1955. — Bd 12. — S. 335.
24. Смирнов А. М. Физика атомов и ионов. — М.: Атомиздат, 1986. — 252 с.
25. Dewar M. J. S. The Molecular Theory of Organic Chemistry. — N. Y.: McGraw-Hill, 1970. — 205 p.
26. Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К. Строение органических и элементоорганических молекул. Библиограф. указатель. 1929—1970. — М.: Наука, 1984. — 284 с.
27. Свердлов А. М. Колебательные спектры многоатомных молекул. — М.: Наука, 1970. — 284 с.
28. Streutman R. A. // J. Chem. Phys. — 1963. — Vol. 45. — P. 1007.
29. Попик Н. И., Шаблыгин М. В., Вилков Л. В., Семенова А. С., Кравченко Т. В. // Высокомолекуляр. соед. — 1983. — Т. 25Б. — С. 38.
30. Allen F. H., Kennard O., Watson D. G., Brammer L., Orpen A. G., Taylor R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. — 1987. — N 12. — S. 1.
31. Кларк Т. Компьютерная химия. — М.: Мир, 1980. — 383 с.
32. Christensen D. H., Nielsen J. T., Nielsen O. F. // J. Mol. Spectrosc. — 1967. — Vol. 24. — P. 225.
33. Грузинский В. В., Палтарак Н. М. // ЖПС. — 1976. — Т. 24. — С. 829.
34. Kessler H. // Angew. Chem. Intern. Ed. — 1970. — Vol. 9. — P. 219.
35. Бельский Л. И., Луйксаар С. И., Поддубный И. С., Краюшкин М. М. // Изв. АН. Сер. хим. — 1998. — (в печати).
36. Almenningen A., Bastiansen O., Svedsas P. // Acta Chem. Scand. — 1958. — Vol. 12. — P. 1671.
37. Обухов А. Е. // Физическая мысль России. — 1996. — Т. 1. — С. 6.
38. Abu-Eitah R., Hilar R. // Bull. Chem. Soc. Jap. — 1978. — Vol. 51. — P. 2718.
39. Плотишков В. Г. // Усп. химии. — 1980. — Т. 49. — С. 328.
40. Лузанов А. В. // Усп. химии. — 1980. — Т. 49. — С. 2086.

Российский университет дружбы народов,
Москва 117302
e-mail: aobukhov@mx.pfu.edu.ru

Поступило в редакцию 02.07.98

Институт органической химии
им. Н.Д.Зелинского РАН, Москва 117913